

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 41 12 967 A 1

⑪ Int. Cl. 5:  
**C 07 D 213/89**

C 07 D 221/02  
C 09 B 23/01  
C 09 B 23/14  
G 03 F 7/028  
C 08 F 2/50  
// C07D 401/12,  
405/06, 409/12,  
413/12, 417/12, 521/00

DE 41 12 967 A 1

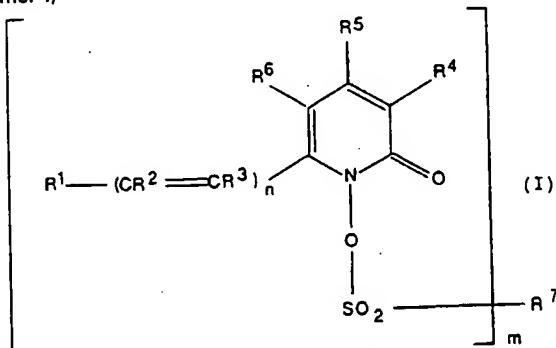
⑪ Aktenzeichen: P 41 12 967.9  
⑪ Anmeldetag: 20. 4. 91  
⑪ Offenlegungstag: 22. 10. 92

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Lohaus, Gerhard, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Spieß,  
Walter, Dr., 6110 Dieburg, DE; Pawlowski, Georg,  
Dr., 6200 Wiesbaden, DE

⑤4 Substituierte 1-Sulfonyloxy-2-pyridone, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑤7 Es werden 1-Sulfonyloxy-2-Pyridone der allgemeinen Formel I,



beschrieben, die eine gute Strahlungsempfindlichkeit über einen weiten Spektralbereich zeigen und daher als photoaktive Verbindungen in strahlungsempfindlichen Gemischen wertvoll sind.

DE 41 12 967 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue strahlungsempfindliche, in 6-Stellung chromophor substituierte 1-Sulfonyloxy-2-pyridone, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung, vorzugsweise in einem strahlungsempfindlichen Gemisch.

Die Verwendung von 1-Sulfonyloxy-2-pyridonen als Photooxidantien in strahlungsempfindlichen Gemischen, die einen Leukofarbstoff enthalten, ist aus der US-A 44 25 424 bekannt. In derartigen Gemischen bewirkt das Photooxidans bei der Bestrahlungen beispielsweise eine Oxidation des Leukofarbstoffes, der dabei eine intensive Farbänderung eingeht und einen visuellen Kontrast zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen hervorruft. Solche Farbumschläge sind in der Technik beispielsweise bei der Herstellung von Druckformen erwünscht, um nach der Belichtung bereits vor der Entwicklung das Kopierergebnis beurteilen zu können.

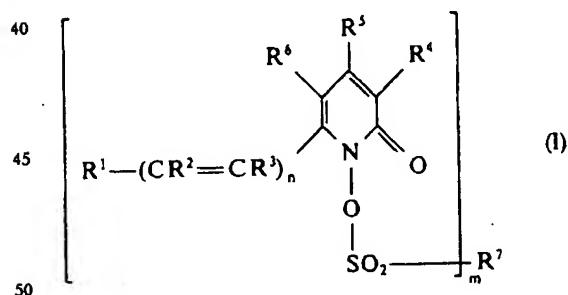
1-Benzolsulfonyloxy- und 1-(Toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon sowie Verfahren zu deren Herstellung sind bekannt (E. C. Taylor et al., J. Org. Chem., 35, 1672, 1970). Die Strahlungsempfindlichkeit dieser Verbindungen wurde jedoch nicht erkannt.

Sulfonsäureester als Säurebildner in strahlungsempfindlichen Gemischen sind bekannt. Beispiele hierfür sind die Sulfonate von Hydroxymethylbenzoinderivaten (DE-A 19 19 678) oder 2-Nitrobenzylsulfonate (EP-A 03 30 386) und Pyrogallosulfonate [T. Ueno et al., Chemical Amplification Positive Resist Systems Using Novel Sulfonates as Acid Generators, in "Polymers for Microelectronics — Science and Technology", Hrsg. Y. Tabata et al., Kodansha-Weinheim-New York, 1989, S. 66—67]. Derartige strahlungsempfindliche Sulfonsäureester sind aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften besonders für die Bestrahlung mit energiereicher UV2-Strahlung (220 bis 280 nm) geeignet, während ihre Empfindlichkeit in der derzeit in der Technik verwendeten UV3- und UV4-Strahlung (350 bis 450 nm) unzureichend für praktische Anwendung ist.

Verbindungen, die in diesem Bereich praxisgerechte Empfindlichkeiten aufweisen, sind aus der EP-A 01 37 452 bekannt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Trichlormethylgruppen enthaltende Verbindungen, die bei der Belichtung Chlorradikale und Chlorwasserstoffsäuren bilden, die diesen Verbindungen die gewünschten Eigenschaften als Photoinitiatoren oder Photosäuregeneratoren vermitteln. Die photolytisch gebildeten Halogenwasserstoffsäuren wirken jedoch stark korrodierend und können aus diesem Grund in vielen technischen Bereichen nicht eingesetzt werden.

Aufgabe der Erfindung war es daher, strahlungsempfindliche Verbindungen bereitzustellen, die insbesondere hohe Empfindlichkeiten im Bereich von Strahlung einer Wellenlänge zwischen 350 bis 450 nm oder im sichtbaren Bereich aufweisen und sich in einfacher Weise herstellen lassen. Gleichzeitig war es erwünscht, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen auch gegenüber energiereicher UV-Strahlung, etwa der, die von KrF-Excimer-Lasern ausgesendet wird, empfindlich sind. Entsprechend der Aufgabe der Erfindung sollten diese Verbindungen bei der Bestrahlung reaktive, nicht korrodierend wirkende Photoprodukte bilden, so daß Photoinitiatoren und Photosäuregeneratoren bereitgestellt werden, die auch in Verbindung mit leicht korrodierbaren Materialien Anwendung finden können.

Gelöst wird die Aufgabe durch neue strahlungsempfindliche chromophor substituierte 1-Sulfonyloxy-2-pyridone der allgemeinen Formel I,



worin

R<sup>1</sup> einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkenyl-, Heteroaryl- oder Heteroaralkenylrest,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest oder

55 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam einen fünf- bis achtgliedrigen Ring ausbilden,

R<sup>3</sup> Wasserstoff oder einen Alkylrest,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Acylamino, Cyan, Thiocyanato, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkylthio-, Arylthio- oder Cycloalkylthiorest,

R<sup>5</sup> Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest oder

60 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen einen fünf- bis achtgliedrigen Ring ausbilden,

R<sup>6</sup> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Acylamino, Cyan, Thiocyanato, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxyalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkylthio-, Cycloalkylthio- oder Arylthiorest,

R<sup>7</sup> einen Alkyl-, Cycloalkyl, per- oder hochfluorierten Alkylrest oder einen Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylrest oder einen Alkylen- oder Arylenrest,

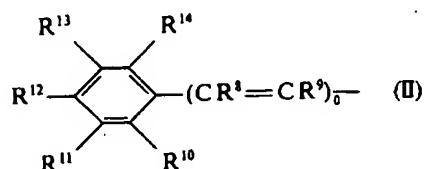
65 m die Zahl 1 oder 2 und

n eine ganze Zahl von 1 bis 3

bedeuten.

Von den Verbindungen der allgemeinen Formel I sind solche bevorzugt, in denen

R<sup>1</sup> ein Alkyl- oder Cycloalkylrest oder ein Arylrest der allgemeinen Formel II

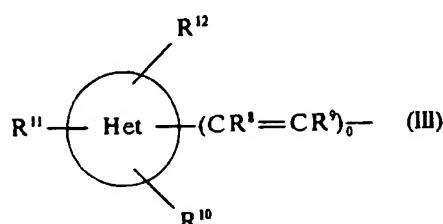


ist, worin

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine niedere Alkyl- oder Arylgruppe darstellen, R<sup>10</sup> bis R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkansulfonylrest mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyloxy-, Cycloalkylthio-, Cycloalkansulfonylrest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls am aromatischen Ring substituierten Phenyl-, Styryl-, Phenoxy-, Phenylthio-, Benzolsulfonyl-, Phenylalkoxy-, Phenylalkylthio-, Phenylalkansulfonylrest mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, Hydroxy, Halogen, Trifluoromethyl, Nitro, Cyan, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, das gegebenenfalls am Stickstoff durch einen oder zwei Alkylrest(e), die gegebenenfalls zu einem 5- bis 7gliedrigen Ring verbunden sind, substituiert ist, Sulfamoyl, das gegebenenfalls am Stickstoff durch ein oder zwei Alkylrest(e), die gegebenenfalls zu einem 5- bis 7gliedrigen Ring verbunden sind, substituiert ist, Alkansulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Acylamino, Alkylamino oder Arylamino bedeuten, oder zwei der Substituenten R<sup>10</sup> bis R<sup>14</sup>, die einander benachbart sind, einen oder zwei weitere ankondensierte Ring(e) bilden, und

o für die Zahl 0 oder 1 steht.

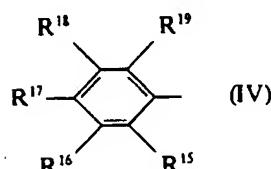
Daneben sind auch solche Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> ein 5- oder 6gliedriger Heterocyclosum mit bis zu drei Heteroatomen der allgemeinen Formel III



ist. Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind schließlich auch solche, in denen R<sup>1</sup> ein Ferrocenylrest und R<sup>2</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl-, Cycloalkyl oder ein Rest der allgemeinen Formeln II oder III ist oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam einen fünf- bis achtgliedrigen Ring ausbilden, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder ein Alkylrest, R<sup>4</sup> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Acylamino, Cyan, Thiocyanato, ein Alkyl-, Aryl-, Alkylthio-, Arylthio- oder Cycloalkylthiorest, R<sup>5</sup> Wasserstoff, ein Alkyl- oder Arylrest ist oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam einen fünf- bis achtgliedrigen Ring ausbilden, R<sup>6</sup> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Acylamino, Cyan, Thiocyanato, ein Alkyl-, Aryl-, Alkylthio-, Arylthio- oder Cycloalkylthiorest, R<sup>7</sup> ein Alkyl-, Cycloalkyl-, per- oder hochfluorierten Alkylrest oder ein Aryl-, Arylalkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest oder ein Alkylen- oder Arylenrest ist und

m für die Zahl 1 oder 2 und:  
n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R<sup>7</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein hoch- oder perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest der allgemeinen Formel IV



ist, worin R<sup>15</sup> bis R<sup>19</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff- oder Halogenatome, die vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom sind, Alkylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, die unsubstituiert oder durch Halogenatome, vorzugsweise Chlor oder Brom, Aryl- oder Aryloxyreste, substituiert sind und in denen einzelne Methylengruppen durch Sauerstoff- oder Schwefelatome ersetzt sein können und wobei jeweils zwei dieser Reste unter Ausbildung eines 5- oder 6gliedrigen Rings verknüpft sein können, Cycloalkylreste mit bis zu 8 Kohlenstoffat-

men, Alkenylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, Aryl- oder Aryloxyreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der Reste  $R^{15}$  bis  $R^{19}$  maximal 12 beträgt.

Bevorzugt sind ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel I, in denen R' ein Naphthyl- oder Heteroarylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, ein Alkylenrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder ein Arylen- oder Heteroarylenrest mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen ist.

5 Heteroarylenrest mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen ist. Hervorzuheben sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin

Ganz besonders bevorzugt sind solche R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom.

$R^2, R^3, R^4$  und  $R^6$  ein  $W$   
 $R^5$  eine Methylgruppe

R<sup>5</sup> eine Methylgruppe, R<sup>7</sup> eine Methyl- Ethyl- Trifluormethyl- 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropyl- Phenyl-, Tolyl-, 4-Fluorphenyl-, 4-Chlorp-

R' einen Methyl-, Ethyl-, Trifluormethyl-, 1,1,2,3,3-penta-1-Promophenyl oder 4-Nitrophenylrest und

henyl-, 4-Bromphenyl oder

**m** und **n** jeweils die Zahl 1

bedeuten.

Im einz

Im einzelnen kann unter den besonders bevorzugten Verbindungen der Rest  $R^7$  z. B. die folgende Bedeutung

**haben:**

15 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 10-Camphyl, Chloromethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chloropropyl, Dichloromethyl, Trichloromethyl, Difluoromethyl, Trifluoromethyl, 2,2,2-Tri-

20 phenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-Isobutylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-tert-Amylphenyl, 4-Hexylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Butoxyphenyl, 4-Hexadecyloxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Trifluormethylphenyl, 2- oder 4-Trifluoromethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Nitrophenyl, 3- oder 4-Carboxyphenyl, 2-Methoxycarbonylphenyl, 4-Tetrafluorethoxyphenyl,  $\beta$ -Styryl, 4-Acetylamino-3-chlorphenyl, 4-Acetylamino-3-fluorphenyl, 3,5-Bistrifluormethylphenyl, 2,5-Bis-(2,2,2-trifluorethoxy)phenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,4-, 2,5- oder 3,4-Dimethoxyphenyl, 2,4-Diisopropylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethyl-3-Chlor-4-tert-butylphenyl

25 5-Brom-2-methoxyphenyl, 2- oder 3-Chlor-4-fluorophenyl, 3-Chlor-2-methylphenyl, 3-Chlor-4-methoxyphenyl, 2-Chlor-6-methylphenyl, 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl, 5-Chlor-2-methoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 2,5- oder 3,4-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4- oder 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2-(2,4-Dichlorphenoxy)phenyl, 4-(2-Chlor-6-nitrophenoxy)phenyl, 4-(3-Chlor-2-cyanphenoxy)phenyl, 2,4- oder 2,5-Difluorphenyl, 3-Carboxy-4-chlorphenyl, 4-Chlor-3-nitrophenyl, 2-Methyl-5-nitrophenyl, 4-Chlor-3- oder 2-Chlor-5-trifluormethylphenyl,

30 4-chlorophenyl, 4-Chlor-3-nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 4-(2,2-Dichlorcyclopropyl)phenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 4-Dimethylamino-3-nitrophenyl, 2-Nitro-4-trifluoromethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2,3,4-, 2,4,5- oder 2,4,6-Trichlorphenyl, 4-Chlor-2,5-dimethylphenyl, 2,4-Dichlor-5-methylphenyl, 3,5-Dichlor-2-hydroxyphenyl, 3,5-Dichlor-4-(4-nitrophenoxy)phenyl, 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-3,5-Dichlorphenyl, 4-Brom-2,5-difluorophenyl, 2,4-Dimethyl-3-nitrophenyl, 3,5-Dinitro-4-methylphenyl, 2,3,5,6-Tetramethylphenyl, 4-Methoxy-2,3,6-trimethylphenyl, 2,5-Dibrom-3,6-difluorophenyl.

35 tro-4-methylphenyl, 2,3,5,6-Tetramethylphenyl, 4-Methoxy-2,3,5,6-Tetramethylphenyl, 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, 5-Diazo-6-oxo-5,6-dihydro-1-naphthyl, 6-Diazo-5-oxo-5,6-dihydro-1-naphthyl, 5-Diazo-6-oxo-5,6-dihydro-8-naphthyl, 5-Diazo-3-methoxy-6-oxo-5,6-dihydro-8-naphthyl, 5-Dimethylamino-1-naphthyl, 1-Anthracenyl, 2-Anthrachinonyl, 8-Chinolinyl, 2-Thienyl, 5-Chlor-2-thienyl, 4-Brom-2,5-dichlor-3-thienyl, 4,5-Dibrom-2-thienyl, 2,3-Dichlor-5-thienyl, 2-Brom-3-Chlor-5-thienyl, 3-Brom-2-chlor-5-thienyl, 2-Bromo-5-chlor-2-thienyl, 2,5-Dichlor-3-thienyl, 2-(2-Pyridyl)-5-thienyl, 5-Chlor-1,3-dimethyl-4-pyrazol-

5-thienyl, 3-Brom-5-chlor-2-thienyl, 2,5-Dichlor-3-thienyl, 2-(2-Ju.ayl)-3-thienyl, 40  
 lyl, 3,5-Dimethyl-4-isoxazolyl, 2,4-Dimethyl-5-thiazolyl, 2-Acetylamino-4-methyl-5-thiazolyl oder  
 1,4-Butylen, 2-Oxo-1,3-propylen, 1,2- oder 1,3-Phenylen, 3-Methyl-1,2-phenylen, 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylen,  
 4,4'-Biphenylen, 4,4'-Methylenediphenylen, 4,4'-Oxybiphenylen, 1,5-Naphthylen, 2-Chlor-3,5-thienylen, 2-(1-Me-  
 thyl-5-trifluoromethylpyrazol-3-yl)-3,5-thienylen.  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65  
 66  
 67  
 68  
 69  
 70  
 71  
 72  
 73  
 74  
 75  
 76  
 77  
 78  
 79  
 80  
 81  
 82  
 83  
 84  
 85  
 86  
 87  
 88  
 89  
 90  
 91  
 92  
 93  
 94  
 95  
 96  
 97  
 98  
 99  
 100  
 101  
 102  
 103  
 104  
 105  
 106  
 107  
 108  
 109  
 110  
 111  
 112  
 113  
 114  
 115  
 116  
 117  
 118  
 119  
 120  
 121  
 122  
 123  
 124  
 125  
 126  
 127  
 128  
 129  
 130  
 131  
 132  
 133  
 134  
 135  
 136  
 137  
 138  
 139  
 140  
 141  
 142  
 143  
 144  
 145  
 146  
 147  
 148  
 149  
 150  
 151  
 152  
 153  
 154  
 155  
 156  
 157  
 158  
 159  
 160  
 161  
 162  
 163  
 164  
 165  
 166  
 167  
 168  
 169  
 170  
 171  
 172  
 173  
 174  
 175  
 176  
 177  
 178  
 179  
 180  
 181  
 182  
 183  
 184  
 185  
 186  
 187  
 188  
 189  
 190  
 191  
 192  
 193  
 194  
 195  
 196  
 197  
 198  
 199  
 200  
 201  
 202  
 203  
 204  
 205  
 206  
 207  
 208  
 209  
 210  
 211  
 212  
 213  
 214  
 215  
 216  
 217  
 218  
 219  
 220  
 221  
 222  
 223  
 224  
 225  
 226  
 227  
 228  
 229  
 230  
 231  
 232  
 233  
 234  
 235  
 236  
 237  
 238  
 239  
 240  
 241  
 242  
 243  
 244  
 245  
 246  
 247  
 248  
 249  
 250  
 251  
 252  
 253  
 254  
 255  
 256  
 257  
 258  
 259  
 260  
 261  
 262  
 263  
 264  
 265  
 266  
 267  
 268  
 269  
 270  
 271  
 272  
 273  
 274  
 275  
 276  
 277  
 278  
 279  
 280  
 281  
 282  
 283  
 284  
 285  
 286  
 287  
 288  
 289  
 290  
 291  
 292  
 293  
 294  
 295  
 296  
 297  
 298  
 299  
 300  
 301  
 302  
 303  
 304  
 305  
 306  
 307  
 308  
 309  
 310  
 311  
 312  
 313  
 314  
 315  
 316  
 317  
 318  
 319  
 320  
 321  
 322  
 323  
 324  
 325  
 326  
 327  
 328  
 329  
 330  
 331  
 332  
 333  
 334  
 335  
 336  
 337  
 338  
 339  
 340  
 341  
 342  
 343  
 344  
 345  
 346  
 347  
 348  
 349  
 350  
 351  
 352  
 353  
 354  
 355  
 356  
 357  
 358  
 359  
 360  
 361  
 362  
 363  
 364  
 365  
 366  
 367  
 368  
 369  
 370  
 371  
 372  
 373  
 374  
 375  
 376  
 377  
 378  
 379  
 380  
 381  
 382  
 383  
 384  
 385  
 386  
 387  
 388  
 389  
 390  
 391  
 392  
 393  
 394  
 395  
 396  
 397  
 398  
 399  
 400  
 401  
 402  
 403  
 404  
 405  
 406  
 407  
 408  
 409  
 410  
 411  
 412  
 413  
 414  
 415  
 416  
 417  
 418  
 419  
 420  
 421  
 422  
 423  
 424  
 425  
 426  
 427  
 428  
 429  
 430  
 431  
 432  
 433  
 434  
 435  
 436  
 437  
 438  
 439  
 440  
 441  
 442  
 443  
 444  
 445  
 446  
 447  
 448  
 449  
 450  
 451  
 452  
 453  
 454  
 455  
 456  
 457  
 458  
 459  
 460  
 461  
 462  
 463  
 464  
 465  
 466  
 467  
 468  
 469  
 470  
 471  
 472  
 473  
 474  
 475  
 476  
 477  
 478  
 479  
 480  
 481  
 482  
 483  
 484  
 485  
 486  
 487  
 488  
 489  
 490  
 491  
 492  
 493  
 494  
 495  
 496  
 497  
 498  
 499  
 500  
 501  
 502  
 503  
 504  
 505  
 506  
 507  
 508  
 509  
 510  
 511  
 512  
 513  
 514  
 515  
 516  
 517  
 518  
 519  
 520  
 521  
 522  
 523  
 524  
 525  
 526  
 527  
 528  
 529  
 530  
 531  
 532  
 533  
 534  
 535  
 536  
 537  
 538  
 539  
 540  
 541  
 542  
 543  
 544  
 545  
 546  
 547  
 548  
 549  
 550  
 551  
 552  
 553  
 554  
 555  
 556  
 557  
 558  
 559  
 550  
 551  
 552  
 553  
 554  
 555  
 556  
 557  
 558  
 559  
 560  
 561  
 562  
 563  
 564  
 565  
 566  
 567  
 568  
 569  
 570  
 571  
 572  
 573  
 574  
 575  
 576  
 577  
 578  
 579  
 580  
 581  
 582  
 583  
 584  
 585  
 586  
 587  
 588  
 589  
 580  
 581  
 582  
 583  
 584  
 585  
 586  
 587  
 588  
 589  
 590  
 591  
 592  
 593  
 594  
 595  
 596  
 597  
 598  
 599  
 590  
 591  
 592  
 593  
 594  
 595  
 596  
 597  
 598  
 599  
 600  
 601  
 602  
 603  
 604  
 605  
 606  
 607  
 608  
 609  
 600  
 601  
 602  
 603  
 604  
 605  
 606  
 607  
 608  
 609  
 610  
 611  
 612  
 613  
 614  
 615  
 616  
 617  
 618  
 619  
 610  
 611  
 612  
 613  
 614  
 615  
 616  
 617  
 618  
 619  
 620  
 621  
 622  
 623  
 624  
 625  
 626  
 627  
 628  
 629  
 620  
 621  
 622  
 623  
 624  
 625  
 626  
 627  
 628  
 629  
 630  
 631  
 632  
 633  
 634  
 635  
 636  
 637  
 638  
 639  
 630  
 631  
 632  
 633  
 634  
 635  
 636  
 637  
 638  
 639  
 640  
 641  
 642  
 643  
 644  
 645  
 646  
 647  
 648  
 649  
 640  
 641  
 642  
 643  
 644  
 645  
 646  
 647  
 648  
 649  
 650  
 651  
 652  
 653  
 654  
 655  
 656  
 657  
 658  
 659  
 650  
 651  
 652  
 653  
 654  
 655  
 656  
 657  
 658  
 659  
 660  
 661  
 662  
 663  
 664  
 665  
 666  
 667  
 668  
 669  
 660  
 661  
 662  
 663  
 664  
 665  
 666  
 667  
 668  
 669  
 670  
 671  
 672  
 673  
 674  
 675  
 676  
 677  
 678  
 679  
 670  
 671  
 672  
 673  
 674  
 675  
 676  
 677  
 678  
 679  
 680  
 681  
 682  
 683  
 684  
 685  
 686  
 687  
 688  
 689  
 680  
 681  
 682  
 683  
 684  
 685  
 686  
 687  
 688  
 689  
 690  
 691  
 692  
 693  
 694  
 695  
 696  
 697  
 698  
 699  
 690  
 691  
 692  
 693  
 694  
 695  
 696  
 697  
 698  
 699  
 700  
 701  
 702  
 703  
 704  
 705  
 706  
 707  
 708  
 709  
 700  
 701  
 702  
 703  
 704  
 705  
 706  
 707  
 708  
 709  
 710  
 711  
 712  
 713  
 714  
 715  
 716  
 717  
 718  
 719  
 710  
 711  
 712  
 713  
 714  
 715  
 716  
 717  
 718  
 719  
 720  
 721  
 722  
 723  
 724  
 725  
 726  
 727  
 728  
 729  
 720  
 721  
 722  
 723  
 724  
 725  
 726  
 727  
 728  
 729  
 730  
 731  
 732  
 733  
 734  
 735  
 736  
 737  
 738  
 739  
 730  
 731  
 732  
 733  
 734  
 735  
 736  
 737  
 738  
 739  
 740  
 741  
 742  
 743  
 744  
 745  
 746  
 747  
 748  
 749  
 740  
 741  
 742  
 743  
 744  
 745  
 746  
 747  
 748  
 749  
 750  
 751  
 752  
 753  
 754  
 755  
 756  
 757  
 758  
 759  
 750  
 751  
 752  
 753  
 754  
 755  
 756  
 757  
 758  
 759  
 760  
 761  
 762  
 763  
 764  
 765  
 766  
 767  
 768  
 769  
 760  
 761  
 762  
 763  
 764  
 765  
 766  
 767  
 768  
 769  
 770  
 771  
 772  
 773  
 774  
 775  
 776  
 777  
 778  
 779  
 770  
 771  
 772  
 773  
 774  
 775  
 776  
 777  
 778  
 779  
 780  
 781  
 782  
 783  
 784  
 785  
 786  
 787  
 788  
 789  
 780  
 781  
 782  
 783  
 784  
 785  
 786  
 787  
 788  
 789  
 790  
 791  
 792  
 793  
 794  
 795  
 796  
 797  
 798  
 799  
 790  
 791  
 792  
 793  
 794  
 795  
 796  
 797  
 798  
 799  
 800  
 801  
 802  
 803  
 804  
 805  
 806  
 807  
 808  
 809  
 800  
 801  
 802  
 803  
 804  
 805  
 806  
 807  
 808  
 809  
 810  
 811  
 812  
 813  
 814  
 815  
 816  
 817  
 818  
 819  
 810  
 811  
 812  
 813  
 814  
 815  
 816  
 817  
 818  
 819  
 820  
 821  
 822  
 823  
 824  
 825  
 826  
 827  
 828  
 829  
 820  
 821  
 822  
 823  
 824  
 825  
 826  
 827  
 828  
 829  
 830  
 831  
 832  
 833  
 834  
 835  
 836  
 837  
 838  
 839  
 830  
 831  
 832  
 833  
 834  
 835  
 836  
 837  
 838  
 839  
 840  
 841  
 842  
 843  
 844  
 845  
 846  
 847  
 848  
 849  
 840  
 841  
 842  
 843  
 844  
 845  
 846  
 847  
 848  
 849  
 850  
 851  
 852  
 853  
 854  
 855  
 856  
 857  
 858  
 859  
 850  
 851  
 852  
 853  
 854  
 855  
 856  
 857  
 858  
 859  
 860  
 861  
 862  
 863  
 864  
 865  
 866  
 867  
 868  
 869  
 860  
 861  
 862  
 863  
 864  
 865  
 866  
 867  
 868  
 869  
 870  
 871  
 872  
 873  
 874  
 875  
 876  
 877  
 878  
 879  
 870  
 871  
 872  
 873  
 874  
 875  
 876  
 877  
 878  
 879  
 880  
 881  
 882  
 883  
 884  
 885  
 886  
 887  
 888  
 889  
 880  
 881  
 882  
 883  
 884  
 885  
 886  
 887  
 888  
 889  
 890  
 891  
 892  
 893  
 894  
 895  
 896  
 897  
 898  
 899  
 890  
 891  
 892  
 893  
 894  
 895  
 896  
 897  
 898  
 899  
 900  
 901  
 902  
 903  
 904  
 905  
 906  
 907  
 908  
 909  
 900  
 901  
 902  
 903  
 904  
 905  
 906  
 907  
 908  
 909  
 910  
 911  
 912  
 913  
 914  
 915  
 916  
 917  
 918  
 919  
 910  
 911  
 912  
 913  
 914  
 915  
 916  
 917  
 918  
 919  
 920  
 921  
 922  
 923  
 924  
 925  
 926  
 927  
 928  
 929  
 920  
 921  
 922  
 923  
 924  
 925  
 926  
 927  
 928  
 929  
 930  
 931  
 932  
 933  
 934  
 935  
 936  
 937  
 938  
 939  
 930  
 931  
 932  
 933  
 934  
 935  
 936  
 937  
 938  
 939  
 940  
 941  
 942  
 943  
 944  
 945  
 946  
 947  
 948  
 949  
 940  
 941  
 942  
 943  
 944  
 945  
 946  
 947  
 948  
 949  
 950  
 951  
 952  
 953  
 954  
 955  
 956  
 957  
 958  
 959  
 950  
 951  
 952  
 953  
 954  
 955  
 956  
 957  
 958  
 959  
 960  
 961  
 962  
 963  
 964  
 965  
 966  
 967  
 968  
 969  
 960  
 961  
 962  
 963  
 964  
 965  
 966  
 967  
 968  
 969  
 970  
 971  
 972  
 973  
 974  
 975  
 976  
 977  
 978  
 979  
 970  
 971  
 972  
 973  
 974  
 975  
 976  
 977  
 978  
 979  
 980  
 981  
 982  
 983  
 984  
 985  
 986  
 987  
 988  
 989  
 980  
 981  
 982  
 983  
 984  
 985  
 986  
 987  
 988  
 989  
 990  
 991  
 992  
 993  
 994  
 995  
 996  
 997  
 998  
 999  
 990  
 991  
 992  
 993  
 994  
 995  
 996  
 997  
 998  
 999  
 1000  
 1001  
 1002  
 1003  
 1004  
 1005  
 1006  
 1007  
 1008  
 1009  
 1000  
 1001  
 1002  
 1003  
 1004  
 1005  
 1006  
 1007  
 1008  
 1009  
 1010  
 1011  
 1012  
 1013  
 1014  
 1015  
 1016  
 1017  
 1018  
 1019  
 1010  
 1011  
 1012  
 1013  
 1014  
 1015  
 1016  
 1017  
 1018  
 1019  
 1020  
 1021  
 1022  
 1023  
 1024  
 1025  
 1026  
 1027  
 1028  
 1029  
 1020  
 1021  
 1022  
 1023  
 1024  
 1025  
 1026  
 1027  
 1028  
 1029  
 1030  
 1031  
 1032  
 1033  
 1034  
 1035  
 1036  
 1037  
 1038  
 1039  
 1030  
 1031  
 1032  
 1033  
 1034  
 1035  
 1036  
 1037  
 1038  
 1039  
 1040  
 1041  
 1042  
 1043  
 1044  
 1045  
 1046  
 1047  
 1048  
 1049  
 1040  
 1041  
 1042  
 1043  
 1044  
 1045  
 1046  
 1047  
 1048  
 1049  
 1050  
 1051  
 1052  
 1053  
 1054  
 1055  
 1056  
 1057  
 1058  
 1059  
 1050  
 1051  
 1052  
 1053  
 1054  
 1055  
 1056  
 1057  
 1058  
 1059  
 1060  
 1061  
 1062  
 1063  
 1064  
 1065  
 1066  
 1067  
 1068  
 1069  
 1060  
 1061  
 1062  
 1063  
 1064  
 1065  
 1066  
 1067  
 1068  
 1069  
 1070  
 1071  
 1072  
 1073  
 1074  
 1075  
 1076  
 1077  
 1078  
 1079  
 1070  
 1071  
 1072  
 1073  
 1074  
 1075  
 1076  
 1077  
 1078  
 1079  
 1080  
 1081  
 1082  
 1083  
 1084  
 1085  
 1086  
 1087  
 1088  
 1089  
 1080  
 1081  
 1082  
 1083  
 1084  
 1085  
 1086  
 1087  
 1088  
 1089  
 1090  
 1091  
 1092  
 1093  
 1094  
 1095  
 1096  
 1097  
 1098  
 1099  
 1090  
 1091  
 1092  
 1093  
 1094  
 1095  
 1096  
 1097  
 1098  
 1099  
 1100  
 1101  
 1102  
 1103  
 1104  
 1105  
 1106  
 1107  
 1108  
 1109  
 1100  
 1101  
 1102  
 1103  
 1104  
 1105  
 1106  
 1107  
 1108  
 1109  
 1110  
 1111  
 1112  
 1113  
 1114  
 1115  
 1116  
 1117  
 1118  
 1119  
 1110  
 1111  
 1112  
 1113  
 1114  
 1115  
 1116  
 1117  
 1118  
 1119  
 1120  
 1121  
 1122  
 1123  
 1124  
 1125  
 1126  
 1127  
 1128  
 1129  
 1120  
 1121  
 1122  
 1123  
 1124  
 1125  
 1126  
 1127  
 1128  
 1129  
 1130  
 1131  
 1132  
 1133  
 1134  
 1135  
 1136  
 1137  
 1138  
 1139  
 1130  
 1131  
 1132  
 1133  
 1134  
 1135  
 1136  
 1137  
 1138  
 1139  
 1140  
 1141  
 1142  
 1143  
 1144  
 1145  
 1146  
 1147  
 1148  
 1149  
 1140  
 1141  
 1142  
 1143  
 1144  
 1145  
 1146  
 1147  
 1148  
 1149  
 1150  
 1151<br

Im einzelnen kann unter den besonders bevorzugten Verbindungen der Rest R z. B. die folgende Bedeutung

## 45 haben:

60 phenyl, 2,4-Dimethoxy-3-methyl-phenyl, 2-Ethoxy-5-methoxy-phenyl, 3-Chlor-4-methyl-phenyl, 2,4- oder 2,5-Dimethyl-phenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyethyl-phenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyethyl-phenyl, 2-, 3- oder 4-Butoxyethyl-phenyl, 2,6-Dinitro-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 3,4,5-Trimethoxy-phenyl, 3,4,5-Triethoxy-phenyl, 2,3- oder 3,4-Methylendioxyphenyl, 2- oder 3-Thienyl, 2-Fluorenyl, 9-Anthryl, 1-Pyrenyl, 9-Phenanthryl, 5-Brom-2-thienyl, 3-Methyl-2-thienyl, 5-Methyl-2-thienyl, 5-Nitrofuryl, 10-Chlor-9-anthryl oder Ferrocenyl.

Diese Reste sind besonders deshalb bevorzugt, weil die ihnen zugrundeliegenden Ausgangsverbindungen kommerziell erhältlich sind. Weitere Verbindungen sind aber auf einfache Weise nach dem Fachmann geläufigen Methoden herstellbar.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen bilden unter Einwirkung von aktinischer Strahlung reaktive Zwischen-

stufen, die zur Einleitung spezieller chemischer Reaktionen, beispielsweise radikalischer Polymerisationen, befähigt sind. Die bilden bei ihrer Bestrahlung jedoch insbesondere organische Säuren, die Reaktionen, wie kationische Polymerisationen, Vernetzungen oder Spaltungen säurelabiler Verbindungen katalysieren oder mit Basen reagieren können, was sich z. B. in einem Farbumschlag bei Indikatorfarbstoffen äußern kann.

Die oben aufgeführten Verbindungen haben Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 200 bis 550 nm und sind daher für eine Bestrahlung mit energiereicher UV-Strahlung im Bereich der UV2- (220 bis 280 nm), UV3- (300 bis 350 nm) oder UV4- (350 bis 450 nm) Strahlung sowie mit energiereichem sichtbaren Licht (450 bis 550 nm) sehr gut geeignet. Sie zeigen auch bei Bestrahlung mit Strahlung einer Wellenlänge < 220 nm hohe Aktivitäten; sind aber wegen ihrer hohen Absorption in diesem Bereich bevorzugt für sogenannte "Toplayer Imaging" Verfahren anwendbar.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der neuen chromophor substituierten 1-Sulfonyloxy-2-pyridone der allgemeinen Formel I, das anhand des Schemas 1 dargestellt ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

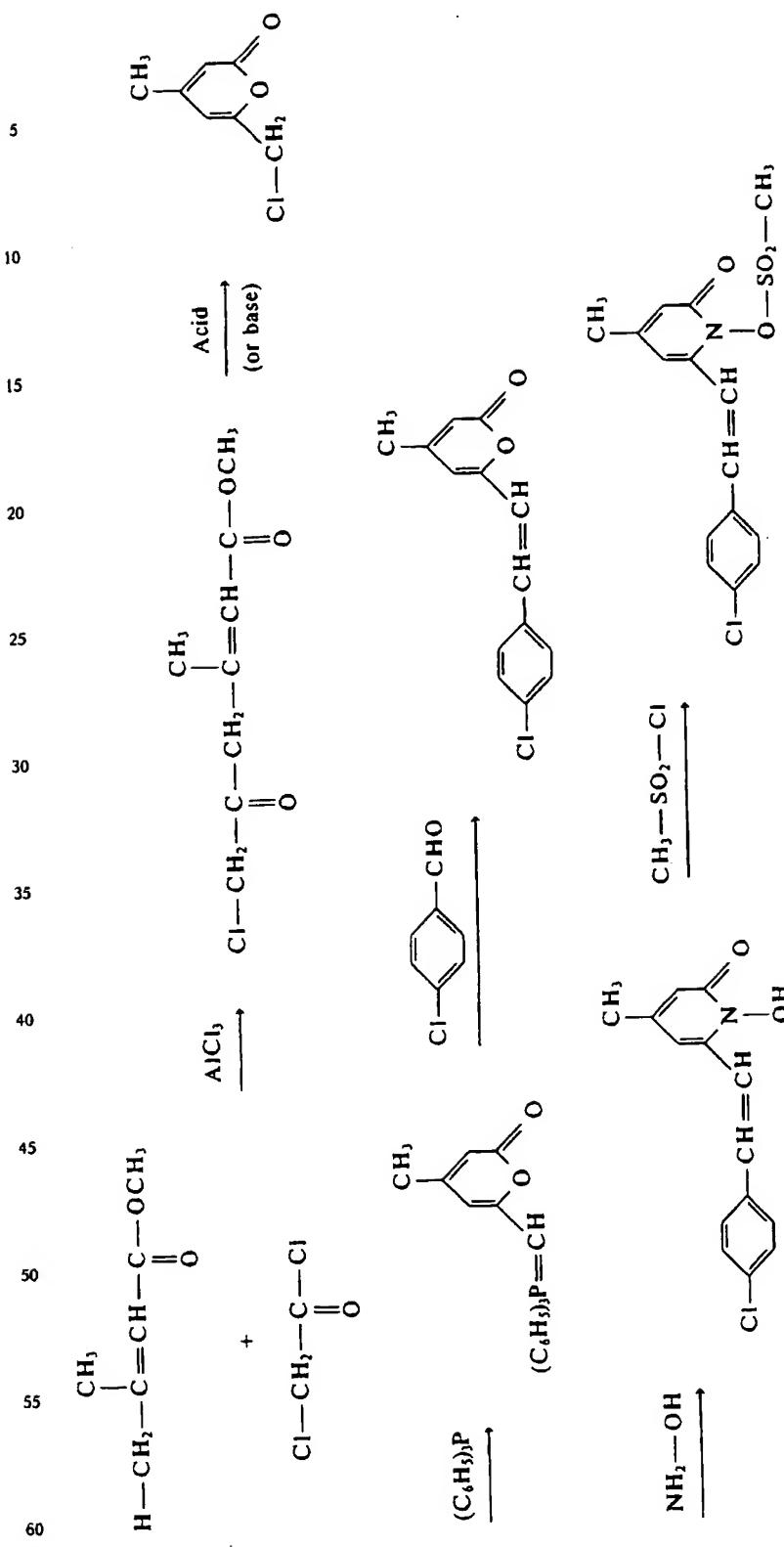
45

50

55

60

65



Gemäß diesem Schema wird

- a) ein 6-Halogenomethyl-2-pyron in eine Phosphonium- oder Phosphonoverbindung überführt,
- b) diese einer Wittig Reaktion oder deren Varianten unterworfen,
- c) die erhaltene Verbindung in ein 1-Hydroxy-2-pyridon umgewandelt und
- d) mit einem Sulfonsäurehalogenid zu einem 1-Sulfonyloxy-2-pyridon der allgemeinen Formel I umgesetzt.

Als Sulfonsäurehalogenid wird ein Sulfonsäurechlorid eingesetzt. Die Umsetzung mit dem Sulfonsäurehalogenid wird zweckmäßig in Gegenwart einer organischen Base in einem organischen Lösemittel bei Temperaturen zwischen 0 und 20°C durchgeführt.

Die neuen chromophor substituierten 1-Sulfonyloxy-2-pyridone der allgemeinen Formel I lassen in herausragender Weise als Photoinitiatoren oder Photosäuregeneratoren für strahlungsempfindliche Aufzeichnungsmaterialien verwenden. Ihr Einsatz in positiv und negativ arbeitenden strahlungsempfindlichen Gemischen wird in den nachstehend beschriebenen Anwendungsbeispielen 1 bis 4 erläutert; eine detaillierte Beschreibung ihrer Verwendungsmöglichkeiten enthalten die gleichmäßig eingereichten deutschen Patentanmeldungen P ... und P ... (Hoe 91/K025 und Hoe 91/K026).

Die nachstehend beschriebenen Beispiele illustrieren die Erfindung, sollen aber nicht beschränkend wirken. Im folgenden steht Gt für Gewichtsteile und Vt für Volumenteile, die sich zu Gewichtsteilen wie cm<sup>3</sup> zu g verhalten.

#### Herstellungsbeispiele

Die Beispiele 1 bis 5 (Verbindungen 1 bis 5) verdeutlichen die bevorzugten Methoden zur Herstellung der erfindungsgemäßen chromophor substituierten 1-Sulfonyloxy-2-pyridone der allgemeinen Formel I. Dem Fachmann ist ohne weiteres ersichtlich, daß sich diese Herstellungsmethoden auch auf die Verbindungen 6 bis 109 anwenden lassen und sich auch durch diese Auswahl noch keine Begrenzung des Erfindungsgedankens abzeichnen. Anhand der Anwendungsbeispiele 1 bis 4 werden einige typische Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I erläutert. Im ersten Herstellungsbeispiel wird dabei der gesamte Syntheseweg, von großtechnisch zugänglichen Ausgangsprodukten ausgehend, beschrieben. Über die ersten Stufen dieser Synthese wurde von G. Lohaus et al., Chem. Ber., 100, 658, 1967 bereits eingehend berichtet. Eine große Zahl verschiedenartig substituierter 1-Hydroxy-2-pyridone und Methoden zu ihrer Herstellung sind in Arzneim. Forsch./Drug Res., 31 (II), 8a, 1311 (1981) beschrieben worden.

#### Herstellungsbeispiel 1

1. Stufe: Zu einer Suspension von 532 Gt Aluminiumtrichlorid in 250 Vt Ethylenchlorid und 282 Gt Chloracetylchlorid wurden bei 50 bis 60°C 230 Gt 3-Methylcrotonsäure-methylester so zugegeben, daß die Temperatur gerade gehalten wurde. Anschließend wurde eine Stunde auf 65 bis 70°C erhitzt und auf Eis gegossen. Die wäßrige Phase wurde mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde fraktioniert destilliert. Ausbeute: 280 Gt (74%), Sdp. 120 bis 122°C/5 Torr.

2. Stufe: 382 Gt des vorstehend beschriebenen Produkts wurden in einer Mischung aus 1000 Vt Eisessig und 10 Vt konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zum Sieden erhitzt. Über eine kurze Kolonne wurde die berechnete Menge Methylacetat abdestilliert. Anschließend wurde der Eisessig im Vakuum entfernt und der Rückstand in Eiswasser gegeben, wobei das Pyron kristallisierte. Zur weiteren Reinigung kann das abgetrennte Produkt bei 116 bis 117°C/2 Torr destilliert werden. Nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff erhielt man 296 Gt 6-Chlormethyl-4-methyl-2-pyron. Ausbeute: 93%, Fp. 78°C.

3. Stufe: 320 Gt des vorstehend beschriebenen Produkts wurden zusammen mit 540 Gt Triphenylphosphin und 1500 Vt Acetonitril 8 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde in Eis gekühlt und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Die Mutterlauge wurde eingeeigt, wobei weiteres Produkt ausfiel, das abgesaugt wurde. Es wurden 799 Gt (4-Methyl-6-oxo-6H-pyron-2-ylmethyl)-triphenyl-phosphoniumchlorid erhalten.

4. Stufe: 106 Gt des vorstehend beschriebenen Produkts wurden zusammen mit 35,5 Gt 4-Chlorbenzaldehyd in 200 Vt Methanol gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 6 Gt Natrium in 150 Vt Methanol gegossen, wobei sich die Mischung vorübergehend rot färbte und stark exotherm reagierte. Es wurde 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, auf -25°C gekühlt und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Dieses wurde mit gekühltem Methanol gewaschen, mit Wasser verrührt und erneut abgesaugt. Es wurden 26 Gt 6-(4-Chlor-styryl)-4-methyl-2-pyron erhalten, das aus Acetonitril umkristallisiert werden kann. Fp. 144°C.

5. Stufe: 22,5 Gt des vorstehend beschriebenen Produkts wurden mit 9 Gt Hydroxylaminhydrochlorid und 110 Gt 2-Aminopyridin auf etwa 70°C erwärmt. Die Mischung wurde 72 Stunden bei dieser Temperatur belassen, wobei nach 3, 18, 30 und 42 Stunden jeweils 3,3 Gt Hydroxylaminhydrochlorid nachdosiert wurden. Die erkalte Mischung wurde in Methylenchlorid aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde in einer Lösung aus 10 Gt Natriumhydroxid in 700 Vt entionisiertem Wasser aufgerührt, das entstandene Natriumsalz abfiltriert und in 600 Vt heißem Wasser gelöst. Durch Zugabe von Eisessig wurde die wäßrige Lösung auf pH 5 eingestellt und abgekühlt. Das dabei kristallisierende Rohprodukt wurde abgenutscht und getrocknet. Es wurden 15 Gt eines Rohprodukts mit einem Schmelzpunkt von 195°C erhalten, das aus Methylenchlorid umkristallisiert wurde. Es wurden gelbliche Kristalle [6-(4-Chlor-styryl)-1-hydroxy-4-methyl-2-pyridon] mit einem Schmelzpunkt von 205°C erhalten.

Analyse (261,70):  
ber.:

C 64,25%, H 4,62%, N 5,35%,

gef.:

C 64,2%, H 4,6%, N 5,4%.

6. Stufe: Zu einer Lösung aus 4 Gt des vorstehend beschriebenen Produkts und 20 Gt Methansulfonylchlorid in 50 Vt Methylenechlorid wurden 1,85 Gt Triethylamin bei 10°C in 20 Vt Methylenechlorid zugetropft. Die Lösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, mit Wasser ausgeschüttelt und das Lösemittel abrotiert. Das kristalline Produkt wurde getrocknet, auf eine Silicagelsäule gegeben und mit Methylenechlorid eluiert. Die vereinigten Produktfraktionen ergaben nach Einengen 4,2 Gt 6-(4-Chlor-styryl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon mit einem Zersetzungspunkt von 190°. Eine Probe wurde aus Acetonitril umkristallisiert und ergab ein Produkt mit einem Zersetzungspunkt von 193°C.

10

Analyse (339,77):

ber.:

C 53,02%, H 4,15%, N 4,12%,

gef.:

15

C 52,7%, H 4,4%, N 4,2%.

### Herstellungsbeispiel 2

1. Stufe: Zu 79,3 Gt 6-Chlormethyl-4-methyl-2-pyron (s. Herstellungsbeispiel 1, 2. Stufe) wurden unter Röhren in einer Destillationsapparatur bei 100°C langsam 108 Gt Triethylphosphit zugetropft. Dabei destillierte Ethylchlorid in die Vorlage über. Nachdem die Ethylchlorid-Abspaltung schwächer wurde, wurde die Badtemperatur langsam auf 130°C erhöht und etwa 6 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach Ablauf wurden weitere 320 Gt 6-Chlormethyl-4-methyl-2-pyron zur Mischung hinzugefügt und langsam 432 Gt Triethylphosphit bei einer Badtemperatur von 140°C zugetropft. Es wurde erneut 9 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach dem Abkühlen wurden dann anschließend flüchtige Bestandteile der Mischung bei 70°C im Ölumpenvakuum etwa 3 Stunden abdestilliert. Es verblieben 610 Gt 6-Diethoxyphosphorylmethyl-4-methyl-2-pyron als zäher Rückstand, der nach einiger Zeit zu kristallisieren begann.

2. Stufe: Zu einer Mischung aus 45,5 Gt Benzophenon, 65 Gt der vorstehend beschriebenen Verbindung und 200 Vt 1,2-Dimethoxyethan wurde unter Inertgas und intensivem Röhren 7,75 Gt Natriumhydrid (80% Suspension) zugegeben und die Mischung 24 Stunden bei 70°C gerührt. Das Gemisch wurde in Methylenechlorid aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhielt 74,3 Gt eines aus zwei Komponenten bestehenden Rohprodukts, das über eine Kieselgelsäule mit Methylenechlorid als Laufmittel aufgetrennt wurde. Die Fraktionen, die das Produkt mit der höheren Retentionszeit enthielten, wurden vereint und eingeengt. Man erhielt 55 Gt kristallines 6-(2,2-Diphenyl-vinyl)-4-methyl-2-pyron, das aus Hexan umkristallisiert werden kann.

3. Stufe: 20 Gt des vorstehend beschriebenen Produkts wurden mit 5,6 Gt Hydroxylaminhydrochlorid und 80 Gt Aminopyridin auf etwa 75°C erwärmt. Die Mischung wurde 58 Stunden bei dieser Temperatur belassen, wobei nach 6, 22 und 32 Stunden jeweils 2,8 Gt Hydroxylaminhydrochlorid nachdosiert wurden. Die erkalte Mischung wurde in Methylenechlorid aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der mit 22 Gt anfallende Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 14 Gt eines gelben Produkts [6-(2,2-Diphenylvinyl-1-hydroxy-4-methyl-2-pyridon)] mit einem Schmelzpunkt von 169°C erhalten.

Analyse (303,26):

ber.:

45

C 79,18%, H 5,65%, N 4,62%,

gef.:

C 79,0%, H 5,8%, N 4,5%.

4. Stufe: Zu einer Lösung aus 8 Gt des vorstehend beschriebenen Produkts und 3,5 Gt Methansulfonylchlorid in 70 Vt Methylenechlorid wurden bei 5 bis 10°C 3 Gt Triethylamin in 20 Vt Methylenechlorid zugetropft. Die Mischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, mit Wasser ausgeschüttelt und das Lösemittel abrotiert. Der etwa 12, Gt betragende viskose Rückstand kristallisierte beim Stehenlassen und wies einen Schmelzpunkt von etwa 130°C auf. Das Rohprodukt wurde über eine Silicagelsäule mit Methylenechlorid eluiert. Die vereinigten Produktfraktionen ergaben nach Einengen 8,2 Gt 6-(2,2-Diphenyl-vinyl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon mit einem Schmelzpunkt von 140°C.

55 Analyse (381,44):

ber.:

50

C 66,12%, H 5,02%, N 3,67%,

gef.:

C 65,7%, H 5,1%, N 3,4%.

60

### Herstellungsbeispiel 3

Stufe 1: 85 Gt (4-Methyl-6-oxo-6H-pyron-2-ylmethyl)-triphenyl-phosphoniumchlorid (s. Herstellungsbeispiel 1, 3. Stufe) und 41,2 Gt Anthracen-9-carbaldehyd wurden in 200 Vt Methanol dispergiert. Dazu wurde unter Röhren ziemlich rasch eine Lösung von 5 Gt Natrium in 100 Vt Methanol zugegeben, wobei sich die Mischung erwärmt. Es wurde 1 Stunde bei etwa 50°C, anschließend 72 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt, anschließend auf -25°C abgekühlt und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Das Produkt wurde mit Methanol gewaschen, dann mit Wasser verrührt und erneut abgesaugt. Es wurden 52 Gt 6-(2-Anthracen-9-yl-vinyl)-4-me-

thyl-2-pyron mit einem Schmelzpunkt von etwa 200°C erhalten, das aus Acetonitril umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 203°C aufwies.

Stufe 2: 20 Gt des vorstehend beschriebenen Pyrons wurden mit 5,6 Gt Hydroxylaminhydrochlorid und 80 Gt 2-Aminopyridin auf 70°C erwärmt. Die Mischung wurde 72 Stunden bei dieser Temperatur belassen, wobei nach 7, 23 und 32 Stunden jeweils 2,8 Gt Hydroxylaminhydrochlorid nachdosiert wurden. Die erkaltete Mischung wurde in Methylenechlorid aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Dabei fiel ein Teil des Produkts aus. Die organische Phase wurde am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wurde aus Dimethylformamid (DMF) umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden zusammen mit dem ausgefallenen Produkt erneut aus DMF umkristallisiert und mit Methanol gewaschen. Man erhielt 12,6 Gt eines analysenreinen orangefarbenen Pulvers [6-(2-Anthracen-9-yl-vinyl)-1-hydroxy-4-methyl-2-pyridon], das einen Schmelzpunkt > 260°C aufwies.

Analyse (327,39):

ber.:  
C 80,71%, H 5,24%, N 4,28%,

gef.:  
C 80,9%, H 5,4%, N 4,3%.

3. Stufe: 4,5 Gt der vorstehend beschriebenen Verbindung und 1,83 Gt Methansulfonylchlorid wurden in 50 Vt Methylenchlorid gelöst und auf 5°C gekühlt. Dazu wurde eine Mischung von 1,6 Gt Triethylamin in 20 Vt Methylenchlorid langsam zugetropft. Es wurde 3 Tage bei Raumtemperatur nachgeführt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde erneut in Methylenchlorid aufgenommen und über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid als Laufmittel eluiert. Die deutlich erkennbare Hauptfraktion wurde gesammelt, vom Lösemittel befreit und das verbliebene schaumartige Produkt mit warmen Diisopropylether verrührt. Nach Trocknung wurden 1,9 Gt 6-(2-Anthracen-9-yl-vinyl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon erhalten, das sich bei einer Temperatur von 180°C unter Verpuffung zersetzte.

Analyse (405,48):

ber.:  
C 68,13%, H 4,72%, N 3,46%,

gef.:  
C 68,1%, H 4,9%, N 3,3%.

#### Herstellungsbeispiel 4

Stufe 1: 26 Gt 6-Diethoxyphosphorylmethyl-4-methyl-2-pyron (s. Herstellungsbeispiel 2, 1. Stufe) und 17,4 Gt 4-Trifluormethylbenzaldehyd wurden in 80 Vt 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Unter Stickstoff wurden dann portionsweise 3,2 Gt einer 80% Natriumhydrid-Dispersion derart zugefügt, daß sich die Reaktionsmischung nicht über 50°C erwärmt. Sie wurde 18 Stunden bei dieser Temperatur nachgeführt und nach dem Abkühlen mit Methylenchlorid verdünnt. Die Lösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Es verblieben 26,9 Gt eines kristallinen Pulvers, das über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid als Laufmittel eluiert wurde. Aus der Hauptfraktion wurden nach Einengen 18,9 Gt eines Pulvers vom Schmelzpunkt 155°C erhalten, das sich als das gewünschte analysenreine 4-Methyl-6-(4-trifluormethyl-styryl)-2-pyron erwies.

Stufe 2: 15 Gt des vorstehend beschriebenen Produkts, 45 Gt Imidazol, 5 Gt N-Methylpyrrolidon und 5,6 Gt Hydroxylamin-hydrochlorid wurden unter Rühren 55 Stunden auf 75°C erwärmt. Nach 8, 24 und 32 Stunden Reaktionszeit wurden je 2,8 Gt Hydroxylamin-hydrochlorid nachdosiert. Die erkaltete Mischung wurde in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Es wurden 14,6 Gt eines Rohprodukts erhalten, das aus Ethylenglykolmonomethylether umkristallisiert wurde. Das auskristallisierte 1-Hydroxy-4-methyl-6-(4-trifluoromethyl-styryl)-2-pyridon wies einen Schmelzpunkt von 230°C auf.

Analyse (295,28):

ber.:  
C 61,02%, H 4,10%, F 19,30%, N 4,74%,

gef.:  
C 61,3%, H 4,1%.

Stufe 3: 1,8 Gt der vorstehend beschriebenen Verbindung und 1,9 Gt 4-Brombenzolsulfonylchlorid wurden in 40 Vt Methylenchlorid gelöst und auf 5°C gekühlt. Dazu wurde eine Mischung von 1,0 Gt Triethylamin in 5 Vt Methylenchlorid langsam zugetropft. Es wurde 66 Stunden bei Raumtemperatur nachgeführt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand (3,2 Gt) wurde erneut in Methylenchlorid aufgenommen und über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid/Methanol (99/1) als Laufmittel eluiert. Die deutlich erkennbare Hauptfraktion wurde gesammelt, vom Lösemittel befreit und das verbliebene schaumartige Produkt mit warmen Diisopropylether verrührt, wobei Kristallisation des Produkts eintrat. Nach Trocknung wurden 2,2 Gt 1-(4-Brom-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-6-(4-trifluormethyl-styryl)-2-pyridon, das bei einer Temperatur von 158°C schmolz, erhalten.

Analyse (514,33):

ber.:  
C 49,04%, H 2,94%, N 2,72%, F 11,08%,

gef.:  
C 48,6%, H 3,1%, N 2,7%.

## Herstellungsbeispiel 5

5 Stufe 1: 32,5 Gt 6-Diethoxyphosphorylmethyl-4-methyl-2-pyron (s. Herstellungsbeispiel 2, 1. Stufe) und 30 Gt 4-(4-Chlorphenylmercapto)benzaldehyd wurden in 120 Vt Methanol dispergiert. Unter Stickstoff wurde eine Lösung aus 3,1 Gt Natrium in 120 Vt Methanol zugetropft, wobei die Mischung exotherm reagierte und nach kurzzeitiger Ausbildung einer klaren Lösung eine voluminöse Ausfällung entstand. Das Gemisch wurde 22 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, mit Eis gekühlt und abgesaugt. Der praktisch analysenreine Rückstand wurde mit vorgekühltem Methanol gewaschen und getrocknet. Es wurden 35 Gt des 6-[4-(4-Chlorphenylmercapto)styryl]-4-methyl-2-pyron erhalten, das bei 164°C schmolz.

10 Stufe 2: 20 Gt des vorstehend beschriebenen Produkts, 80 Gt 2-Aminopyridin und 5,6 Gt Hydroxylamin-hydrochlorid wurden unter Röhren 83 Stunden auf 75°C erwärmt. Nach 18, 27 und 34 Stunden Reaktionszeit wurden je 2,8 Gt Hydroxylamin-hydrochlorid nachdosiert. Die erkalte Mischung wurde in Methylenechlorid aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Es wurden 21,8 Gt eines Rohprodukts erhalten, das aus Ethylenglykolmonomethylether umkristallisiert wurde. Das auskristallisierte 6-[4-(4-Chlor-phenylmercapto)styryl]-1-hydroxy-4-methyl-2-pyron wies einen Schmelzpunkt von 210°C auf.

15 Analyse (369,88):  
ber.: C 64,95%, H 4,36%, Cl 9,58%, N 3,79%,  
gef.: C 65,1%, H 4,5%.

20 Stufe 3: 3,45 Gt der vorstehend beschriebenen Verbindung und 2,15 Gt 4-Fluorbenzolsulfonylchlorid wurden in 40 Vt Methylenchlorid gelöst und auf 5°C gekühlt. Dazu wurde eine Mischung von 1,3 Gt Triethylamin in 10 Vt Methylenchlorid langsam zugetropft. Es wurde 66 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

25 Der viskose Rückstand (5,1 Gt) wurde erneut in Methylenchlorid aufgenommen und über eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid/Methanol (99/1) als Laufmittel eluiert. Die deutlich erkennbare Hauptfraktion wurde gesammelt, vom Lösemittel befreit und das verbliebene schaumartige Produkt mit warmen Diisopropylether verrührt, wobei Mikrokristallisation des Produkts eintrat. Das Produkt wurde aus Acetonitril umkristallisiert.

30 Nach Trocknung wurden 2,0 Gt an 6-[4-(4-Chlorphenylmercapto)-styryl]-1-(4-fluor-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon erhalten, das bei einer Temperatur von 150°C schmolz.

Analyse (528,03):  
ber.: C 59,14%, H 3,63%, N 2,65%, F 3,60%,  
gef.: C 59,2%, H 3,7%, N 2,6%.

## Verbindungen 6 bis 109

40 Nachstehend sind weitere erfindungsgemäße Verbindungen aufgeführt, die entsprechend den vorstehend beschriebenen Herstellungsbeispielen darstellbar sind:

- 6) 6-(4-Fluor-styryl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon
- 7) 1-Benzolsulfonyloxy-4-methyl-6-styryl-2-pyridon
- 8) 6-(3,4-Dimethoxy-styryl)-1-ethansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon
- 9) 6-(4-Methoxy-styryl)-4-methyl-1-(4-nitro-benzolsulfonyloxy)-2-pyridon
- 10) 6-(4-Cyan-styryl)-4-methyl-1-trifluormethansulfonyl)-2-pyridon
- 11) 6-(3-Benzyl-oxo-styryl)-1-(4-chlor-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon
- 12) 1-Butansulfonyloxy-6-(3,4-dichlor-styryl)-4-methyl-2-pyridon
- 13) 1-(4-Chlor-3-nitro-benzolsulfonyloxy)-6-(3-ethoxy-6-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon
- 14) 1-(4-Brom-benzolsulfonyloxy)-6-(3-chlor-4-methyl-styryl)-4-methyl-2-pyridon
- 15) 6-(4-Benzyl-oxo-3-methoxy-styryl)-1-(4-chlor-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon
- 16) 1-Isopropansulfonyloxy-6-(4-phenyl-but-1,3-dienyl)-4-methyl-2-pyridon
- 17) 4-Methyl-6-(2-naphthalin-1-yl-vinyl)-1-(3-nitrobenzolsulfonyloxy)-2-pyridon
- 18) 6-[4-(2-Ethoxy-ethoxy)-styryl]-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon
- 19) 6-(2,4-Dimethoxy-3-methyl-styryl)-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon
- 20) 4-Methyl-6-styryl-1-trichlormethansulfonyloxy-2-pyridon
- 21) 4-Methyl-6-(2-naphthalin-2-yl-vinyl)-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon
- 22) 4-Cyclohexyl-1-methansulfonyloxy-6-(4-methoxy-styryl)-2-pyridon
- 23) 3-Cyan-6-(3,4-dimethoxy-styryl)-4-methyl-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon
- 24) 6-[2-(4-Chlor-phenyl)-prop-1-enyl]-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon
- 25) 6-(3-Chlor-4-methoxy-styryl)-1-(4-nitro-benzolsulfonyloxy)-4-phenyl-2-pyridon
- 26) 4-Butyl-6-(3,4-dimethoxy-styryl)-1-(4-methoxybenzolsulfonyloxy)-2-pyridon
- 27) 6-[2,2-Bis-(4-methoxy-phenyl)-vinyl]-4-methyl-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon
- 28) 6-(2-Anthracen-9-yl-vinyl)-4-methyl-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon
- 29) 1-Benzolsulfonyloxy-5-chlor-4-ethyl-6-(4-methoxy-styryl)-2-pyridon
- 30) 4-Methyl-3-nitro-6-(2-thiophen-2-yl-vinyl)-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon
- 31) 3-Butylmercapto-1-methansulfonyloxy-6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon
- 32) 3,5-Dibrom-4-methyl-6-(3-methyl-styryl)-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon

33) 1-Ethansulfonyloxy-3-methoxymethyl-4-methyl-6-(2-naphthalin-2-yl-vinyl)-2-pyridon  
 34) 3,5-Dichlor-6-[2-(6-methoxy-naphthalin-2-yl)-vinyl]-4-methyl-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon  
 35) 1-Methansulfonyloxy-4-methyl-6-(4-phenyl-styryl)-2-pyridon  
 36) 1-Benzolsulfonyloxy-3-brom-6-[4-(4-chlor-phenoxy)-styryl]-4-methyl-2-pyridon  
 37) 6-[4-(4-Chlor-phenylmercapto)-styryl]-1-(4-fluor-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon  
 38) 6-[4-(4-Chlor-benzyloxy)-styryl]-1-(4-isopropyl-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon  
 39) 6-(4-Chlor-3-trifluormethyl-styryl)-1-(1,1,2,3,3-hexafluorpropansulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon  
 40) 1-Benzolsulfonyloxy-6-(4-dimethylamino-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 41) 6-(4-Allyloxy-styryl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 42) 6-(3,5-Dichlor-4-hexyloxy-styryl)-4-methyl-1-propansulfonyloxy-2-pyridon  
 43) 4-Methyl-6-(2-phenyl-2-cyclohexyl-vinyl)-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon  
 44) 1-(4-Methoxy-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-6-(2-phenyl-hex-1-enyl)-2-pyridon  
 45) 3-Brom-6-(2-cyclohexyl-vinyl)-4-methyl-1-trifluormethansulfonyloxy-2-pyridon  
 46) 4-Ethyl-1-methansulfonyloxy-6-pent-1-enyl-2-pyridon  
 47) 1-Methansulfonyloxy-4-methyl-6-(2-methyl-prop-1-enyl)-2-pyridon  
 48) 6-Cyclooctylenemethyl-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 49) 6-Cyclopentylenemethyl-4-methyl-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon  
 50) 6-[2-(5-Brom-thiophen-2-yl)-vinyl]-3-methansulfonylamino-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 51) 6-[2-(5-Brom-thiophen-2-yl)-vinyl]-3-isobutyrylamino-4-methyl-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon  
 52) 1-Ethansulfonyloxy-6-(2-methyl-6-phenyl-hexa-1,3,5-trienyl)-4-methyl-2-pyridon  
 53) 6-(4-Cyclohexyloxy-styryl)-1-(1,1,2,3,3-hexafluor-propansulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon  
 54) 6-(3-Cyclopropyloxy-styryl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 55) 6-(2-Benzofuran-2-yl-vinyl)-4-methyl-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon  
 56) 6-[2-(5-Brom-thiophen-2-yl)-vinyl]-4-methyl-1-(3-trifluormethyl-benzolsulfonyloxy)-2-pyridon  
 57) 4-Methyl-6-[2-(5-methyl-furan-2-yl)-vinyl]-1-(naphthalin-2-ylsulfonyloxy)-2-pyridon  
 58) 4-Methyl-6-(4-nitro-styryl)-1-octansulfonyloxy-2-pyridon  
 59) 1-Hexadecansulfonyloxy-4-methyl-6-(4-nitro-styryl)-2-pyridon  
 60) 1-Methansulfonyloxy-4-methyl-6-(4-nitro-styryl)-2-pyridon  
 61) 6-(2,2-Di-thiophen-2-yl-vinyl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 62) 3-Cyan-6-(2,4-dimethoxy-styryl)-4-methyl-1-trifluormethansulfonyloxy-2-pyridon  
 63) 6-(2-Benzofuran-2-yl-vinyl)-4-methyl-3-thiocyanato-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon  
 64) 6-(2-Benzofuran-2-yl-vinyl)-3-brom-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 65) 3,5-Bis-isopropylmercaptomethyl-4-methyl-1-(4-nitro-benzolsulfonyloxy)-6-styryl-2-pyridon  
 66) 1-(4-Methoxy-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-6-(2,3,4,5,6-pentafluor-styryl)-2-pyridon  
 67) 6-(3,5-Dichlor-2,4,6-trimethoxy-styryl)-4-methyl-1-(trifluormethyl-2,2,2-trifluor-ethansulfonyloxy)-2-pyridon  
 68) (3-Brom-2,4,6-trimethoxy-styryl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 69) 6-(2-Ferrocenyl-vinyl)-4-methyl-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon  
 70) 6-[2-(5-Methyl-furan-2-yl)-vinyl]-4-methyl-3-nitro-1-(toluol-4-sulfonyloxy)-2-pyridon  
 71) 6-(4-tert-Butyl-styryl)-4-methyl-5-nitro-1-propansulfonyloxy-2-pyridon  
 72) 3,5-Dinitro-6-(4-tert-butyl-styryl)-4-methyl-1-butansulfonyloxy-2-pyridon  
 73) 1-Benzolsulfonyloxy-3-brom-6-(4-butoxy-styryl)-4-methyl-5-nitro-2-pyridon  
 74) 1-(4-Brom-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-6-(4-trifluormethyl-styryl)-2-pyridon  
 75) 6-(3-Chlor-5-phenyl-but-1,3-dienyl)-1-isopropansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 76) 1-Benzolsulfonyloxy-4-methyl-6-[2-(1-benzolsulfonyl-pyrrol-2-yl)-vinyl]-2-pyridon  
 77) 6-(10,11-Dihydro-dibenzo[a,d]cyclohept-5-yliden-methyl)-4-methyl-1-(2-thiophen-2-ylsulfonyloxy)-2-pyridon  
 78) 1-Benzolsulfonyloxy-4-methyl-6-(4-styryl-styryl)-2-pyridon  
 79) 1-Methansulfonyloxy-4-methyl-6-(1-naphthyl-vinyl)-2-pyridon  
 80) 1-Methansulfonyloxy-4-methyl-6-(4-phenyl-but-1,3-dienyl)-2-pyridon  
 81) 6-(4-Dimethylamino-styryl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 82) 1-Methansulfonyloxy-6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 83) 1-(4-Chlor-benzolsulfonyloxy)-6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 84) 1-(4-Chlor-benzolsulfonyloxy)-6-(4-chlor-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 85) 1-Ethansulfonyloxy-6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 86) 3-Brom-1-methansulfonyloxy-6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 87) 1-Isopropansulfonyloxy-6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 88) 1-Butansulfonyloxy-6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 89) 6-(4-Methoxy-styryl)-4-methyl-1-trifluormethansulfonyloxy-2-pyridon  
 90) 6-(4-Methoxy-styryl)-1-(1,1,2,3,3-hexafluor-propansulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon  
 91) 6-(4-Methoxy-styryl)-4-methyl-1-benzolsulfonyloxy-2-pyridon  
 92) 1-(4-Fluor-benzolsulfonyloxy)-6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 93) 6-(4-Methoxy-styryl)-1-(4-trifluor-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon  
 94) 1-Benzolsulfonyloxy-6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 95) 6-(4-Chlor-styryl)-1-ethansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 96) 3-Brom-6-(4-chlor-styryl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 97) 6-(4-Chlor-styryl)-1-isopropansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon  
 98) 1-Butansulfonyloxy-6-(4-chlor-styryl)-4-methyl-2-pyridon

99) 6-(4-Chlor-styryl)-4-methyl-1-trifluormethansulfonyloxy-2-pyridon  
 100) 6-(4-Chlor-styryl)-1-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon  
 101) 1-Benzolsulfonyloxy-6-(4-chlor-styryl)-4-methyl-2-pyridon  
 102) 6-(4-Chlor-styryl)-1-(4-fluor-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-2-pyridon  
 5 103) 6-(4-Chlor-styryl)-4-methyl-1-(4-trifluormethylbenzol-sulfonyloxy)-2-pyridon 104) 1-Benzolsulfonyloxy--6-(4-chlor-styryl)-4-methyl-2-pyridon 105) 1,4-Bis-(4-methyl-2-oxo-6-styryl)-2H-pyridin-1-yl oxysulfonyl)-butan  
 106) 1,3-Bis-[6-(4-methoxy-styryl)-4-methyl-2-oxo-2H-pyridin-1-yl oxysulfonyl]-benzol  
 107) 1,3-Bis-[3-brom-6-(4-chlor-styryl)-4-methyl-2-oxo-2H-pyridin-1-yl oxysulfonyl]-2,4,6-trimethylbenzol  
 108) 1,5-Bis-[6-(4-fluor-styryl)-4-methyl-2-oxo-2H-pyridin-1-yl oxysulfonyl]-naphthalin  
 10 109) 2-Chlor-3,5-bis-[4-methyl-6-(4-methyl-styryl)-2-oxo-2H-pyridin-1-yl oxysulfonyl]-thiophen

Anwendungsbeispiel 1

Dieses Beispiel demonstriert die Eignung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Säurebildner in einer positiv arbeitenden Kopierschicht für Flachdruckplatten.  
 15 Eine Aluminiumplatte mit einer mechanisch aufgerauhten und vorbehandelten Oberfläche wurde mit einer Lösung von

6,50 Gt eines Kresol-Formaldehyd-Novolaks (Schmelzbereich 105 bis 120°C nach DIN 53 181),  
 20 2,20 Gt eines Acetals aus Piperonal und Phenoxyethanol,  
 0,33 Gt 6-(4-Chlor-styryl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon und  
 0,05 Gt Kristallviolett-Base in  
 30,0 Gt Ethylen glykol-monomethylether,  
 52,0 Gt Tetrahydrofuran und  
 25 10,0 Gt Butylacetat

so beschichtet, daß die Schichtdicke nach dem Trocknen etwa 2 µm betrug. Die beschichtete Platte wurde durch eine Vorlage, die neben Strich- und Rastermotiven einen Halbtonstufenkeil mit 13 Stufen der optischen Dichte von je 0,15 enthielt, unter einer 5-kW-Metallhalogenid-Lampe im Abstand von 110 cm 20 Sekunden belichtet und nach einer Wartezeit von 15 Minuten mit einem Entwickler nachstehender Zusammensetzung 1 Minute entwickelt:

35 5,5 Gt Natriummetasilikat x 9 H<sub>2</sub>O,  
 3,4 Gt Trinatriumphosphat x 12 H<sub>2</sub>O,  
 0,4 Gt Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei) und  
 90,7 Gt entionisiertes Wasser.

40 Es wurde ein originalgetreues positives Abbild der Vorlage erhalten, in dem auch kleinste Details exakt wiedergegeben waren. Die so erhaltene Druckform wurde in eine Bogenoffsetmaschine eingespannt und ergab mehr als 65 000 Drucke ausgezeichneter Qualität.

Anwendungsbeispiel 2

Dieses Beispiel demonstriert die Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen als Säurebildner für negativ arbeitende Photolacke in der Mikroelektronik.  
 45 Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

8,0 Gt des in Anwendungsbeispiel 1 genannten Kresol-Formaldehyd-Novolaks  
 2,0 Gt Hexamethoxymethylmelamin und  
 50 0,4 Gt 6-(2,2-Diphenyl-vinyl)-1-methansulfonyloxy-4-methyl-2-pyridon in  
 56 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

55 Die Lösung wurde durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen mit einem Haftvermittler (Hexamethyldisilazan) behandelten Wafer bei 3500 Umdrehungen aufgeschleudert. Nach 1 Minute Trocknen bei 100°C auf der hot plate wurde eine Schichtdicke von 1,05 µm erhalten.  
 Das Aufzeichnungsmaterial wurde bildmäßig unter einer Vorlage, die Strukturen bis herab zu 0,2 µm enthielt, mit der Strahlung einer Xenon-Quecksilberdampflampe (Filter mit Transmission von 360 bis 370 nm) mit einer Energie von 80 mJ/cm<sup>2</sup> belichtet. Der belichtete Wafer wurde anschließend 1 Minute bei 100°C nachwärm.  
 Die Entwicklung erfolgte mit einem wäßrigen Entwickler, der 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid enthielt.  
 60 Nach einer Entwicklungsdauer von 120 s erhielt man ein fehlerfreies Abbild der Maske mit steilen Resistflanken, wobei Strukturen bis herab zu 0,45 µm detailgetreu aufgelöst waren. Eine Untersuchung der Flanken der Resistprofile mit Rasterelektronenmikroskopie belegte, daß diese praktisch senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet waren und keinen Unterschnitt zeigten.

Anwendungsbeispiel 3

65 Dieses Beispiel demonstriert die Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen als UV2-empfindliche Säurebildner für positiv arbeitende Photolacke in der Mikroelektronik.

Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

8,0 Gt eines Homopolymeren aus 3-Methyl-4-hydroxystyrol mit einem mittleren Molekulargewicht von 22 000,

2,0 Gt des in Anwendungsbeispiel 1 beschriebenen Acetals und

0,4 Gt 4-Methyl-6-styryl-1-trichlormethansulfonyloxy-2-pyridon in

5

42 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

Die Lösung wurde durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen mit einem Haftvermittler (Hexamethylsilazan) behandelten Wafer bei 3200 Umdrehungen aufgeschleudert. Nach 1 Minute Trocknen bei 100°C auf der hot plate wurde eine Schichtdicke von 1,02 µm erhalten.

10

Das Aufzeichnungsmaterial wurde bildmäßig unter einer Vorlage mit der Strahlung einer Xenon-Quecksilberdampflampe (Filter mit Transmission von 240 bis 260 nm) mit einer Energie von 80 mJ/cm<sup>2</sup> belichtet und vor der Entwicklung 1 Minute auf der hot plate auf 95°C erwärmt.

10

Entwickelt wurde das Aufzeichnungsmaterial mit einem wäßrig alkalischen Entwickler, der 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid enthielt.

15

Nach einer Entwicklungsdauer von 90 s erhielt man ein fehlerfreies Abbild der Maske, wobei auch Strukturen < 0,4 µm detailgetreu aufgelöst waren. Eine Untersuchung der Flanken der Resistprofile mit Rasterelektronenmikroskopie ergab auch hier, daß diese praktisch senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet waren und bis zu dieser Auflösung kein Deckschichteffekt beobachtet wurde.

#### Anwendungsbeispiel 4

20

Dieses Beispiel demonstriert die Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen als lichtempfindliche Photoinitiatoren für radikalisch polymerisierbare Photolacke für gedruckte Schaltungen.

Eine Beschichtungslösung aus

25

25,0 Gt eines Mischpolymerats aus 30 Gt Methacrylsäure, 60 Gt n-Hexyl-methacrylat und 10 Gt Styrol, 16,5 Gt eines Umsetzungsprodukts aus 1 mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat und 2 mol Hydroxymethyl-methacrylat,

30

1,5 Gt Triethylenglykoldimethacrylat, 0,7 Gt 1-(4-Brom-benzolsulfonyloxy)-4-methyl-6-(4-trifluormethyl-styryl)-2-pyridon und 0,1 Gt 2,4-Dinitro-6-chlor-2'-acetylarnino-5'-methoxy-4'-(N-β-hydroxyethyl-N-β'-cyanethylarnino)-azobenzol in 60 Gt Methylmethyleketon

wurde auf eine Polyethylenterephthalatfolie zu einem Trockenschichtgewicht von 25 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Dieses Zweischichtensystem wurde in einem handelsüblichen Laminator bei 120°C auf einen Träger aus Isolierstoffmaterial, der eine 35 µm dicke Kupferschicht trug, laminiert. Das Material wurde 60 Sekunden durch eine Vorlage, die neben Strich- und Rastermotiven einen Halbtonstufenkeil enthielt, wobei die in Anwendungsbeispiel 1 beschriebene Lichtquelle eingesetzt wurde. Das belichtete Material wurde mit einer 0,8%igen Natriumcarbonsäurelösung entwickelt. Es wurde ein Negativ des Strich- und Rastermotivs erhalten. Die Stufen 1 bis 6 des Halbtonstufenkeils blieben als erhabenes Relief stehen, die Stufe 7 war sichtbar angegriffen. Das freigelegte Kupfer wurde mit einer Eisen-III-chlorid-Lösung geätzt, wobei die Resistschicht nicht merklich angegriffen wurde.

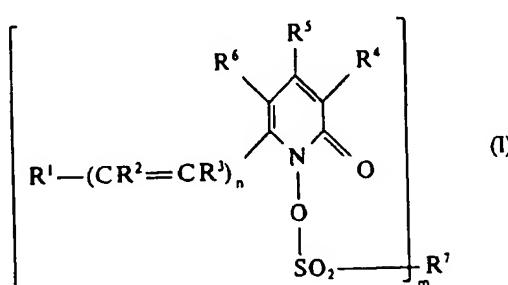
35

40

#### Patentansprüche

45

##### 1. 1-Sulfonyloxy-2-pyridone der allgemeinen Formel



50

55

worin

R<sup>1</sup> einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkenyl-, Heteroaryl- oder Heteroaralkenylrest,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam einen fünf- bis achtgliedrigen Ring ausbilden,

R<sup>3</sup> Wasserstoff oder einen Alkylrest,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Acylarnino, Cyan, Thiocyanato, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, 65

Aralkyl-, Alkylthio-, Arylthio- oder Cycloalkylthiorest,

R<sup>5</sup> Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest oder

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen einen fünf- bis achtgliedrigen Ring ausbilden,

60

R<sup>6</sup> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Acylamino, Cyan, Thiocyanato, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxyalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkylthio-, Cycloalkylthio- oder Arylthiores,

R<sup>7</sup> einen Alkyl-, Cycloalkyl-, per- oder hochfluorierten Alkylrest oder einen Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylrest oder einen Alkylen- oder Arylenrest,

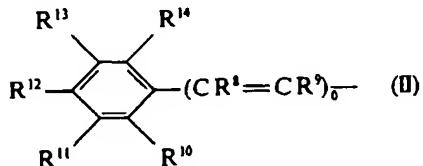
5 m die Zahl 1 oder 2 und

n eine ganze Zahl von 1 bis 3

bedeuten.

2. 1-Sulfonyloxy-2-pyridone gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> ein Alkyl- oder Cycloalkylrest oder ein Arylrest der allgemeinen Formel II

10



15

ist, worin

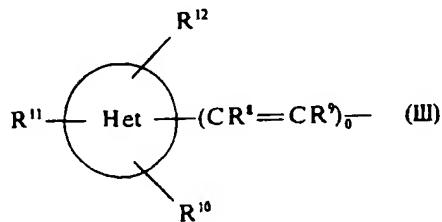
20

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine niedere Alkyl- oder Arylgruppe darstellen, R<sup>10</sup> bis R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkansulfonylrest mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyloxy-, Cycloalkylthio-, Cycloalkansulfonylrest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls am aromatischen Ring substituierten Phenyl-, Styryl-, Phenoxy-, Phenylthio-, Benzolsulfonyl-, Phenylalkoxy-, Phenylalkylthio-, Phenylalkansulfo-Phenylrest mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, Hydroxy, Halogen, Trifluoromethyl, Nitro, Cyan, Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, das gegebenenfalls am Stickstoff durch einen oder zwei Alkylrest(e), die gegebenenfalls zu einem 5- bis 7gliedrigen Ring verbunden sind, substituiert ist, Sulfamoyl, das gegebenenfalls am Stickstoff durch ein oder zwei Alkylrest(e), die gegebenenfalls zu einem 5- bis 7gliedrigen Ring verbunden sind, substituiert ist, Alkansulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Acylamino, Alkylamino oder Arylamino bedeuten, oder zwei der Substituenten R<sup>10</sup> bis R<sup>14</sup>, die einander benachbart sind, einen oder zwei weitere ankondensierte Ring(e) bilden, und

o für die Zahl 0 oder 1 steht.

3. 1-Sulfonyloxy-2-pyridone gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> ein 5-6gliedriger Heterocyclus mit bis zu drei Heteroatomen der allgemeinen Formel III

35



40

45 ist.

4. 1-Sulfonyloxy-2-pyridone gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I

R<sup>1</sup> ein Ferrocenylrest und

50

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl-, Cycloalkyl oder ein Rest der allgemeinen Formeln II oder III ist oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam einen fünf- bis achtgliedrigen Ring ausbilden,

R<sup>3</sup> Wasserstoff oder ein Alkylrest,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Acylamino, Cyan, Thiocyanato, ein Alkyl-, Aryl-, Alkylthio-, Arylthio- oder Cycloalkylthiores,

55

R<sup>5</sup> Wasserstoff, ein Alkyl- oder Arylrest ist oder

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam einen fünf- bis achtgliedrigen Ring ausbilden,

R<sup>6</sup> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Acylamino, Cyan, Thiocyanato, ein Alkyl-, Aryl-, Alkylthio-, Arylthio- oder Cycloalkylthiores,

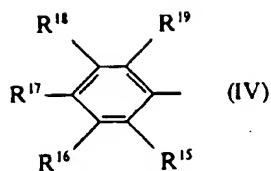
60

R<sup>7</sup> ein Alkyl-, Cycloalkyl-, per- oder hochfluorierten Alkylrest oder ein Aryl-, Arylalkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest oder ein Alkylen- oder Arylenrest ist und

m für die Zahl 1 oder 2 und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht.

5. 1-Sulfonyloxy-2-pyridone gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>7</sup> ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein hoch- oder perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest der allgemeinen Formel IV



5

ist, worin R<sup>15</sup> bis R<sup>19</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff- oder Halogenatome, die vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom sind, Alkylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, die unsubstituiert oder durch Halogenatome, vorzugsweise Chlor oder Brom, Aryl- oder Aryloxyreste, substituiert sind und in denen einzelne Methylengruppen durch Sauerstoff- oder Schwefelatome ersetzt sein können und wobei jeweils zwei dieser Reste unter Ausbildung eines 5- oder 6gliedrigen Rings verknüpft sein können, Cycloalkylreste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Alkenylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, Aryl- oder Aryloxyreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen bedeuten und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der Reste R<sup>15</sup> bis R<sup>19</sup> maximal 12 beträgt.

10

6. 1-Sulfonyloxy-2-pyridone gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>7</sup> ein Naphthyl- oder Heteroarylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, ein Alkylenrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder ein Arylen- oder Heteroarylenrest mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen ist.

15

7. 1-Sulfonyloxy-2-pyridone gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

20

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom,

R<sup>5</sup> eine Methylgruppe,

R<sup>7</sup> einen Methyl-, Ethyl-, Trifluormethyl-, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropyl-, Phenyl-, Toly-, 4-Fluorphenyl-, 4-Chlorphenyl-, 4-Bromphenyl oder 4-Nitrophenylrest und

25

m und n jeweils die Zahl 1

bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung von 1-Sulfonyloxy-2-pyridonen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

30

a) ein 6-Halogenomethyl-2-pyron in eine Phosphonium- oder Phosphonoverbindung überführt,

b) diese einer Wittig Reaktion oder deren Varianten unterwirft,

c) die erhaltene Verbindung in ein 1-Hydroxy-2-pyridon umgewandelt und

d) mit einem Sulfonsäurehalogenid zu einem 1-Sulfonyloxy-2-pyridon der allgemeinen Formel I umgesetzt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfonsäurehalogenid ein Sulfonsäurechlorid ist.

35

10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit dem Sulfonsäurehalogenid in Gegenwart einer organischen Base durchgeführt wird.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit dem Sulfonsäurehalogenid in einem organischen Lösemittel bei Temperaturen zwischen 0 und 20°C durchgeführt wird.

40

12. Verwendung der 1-Sulfonyloxy-2-pyridone gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung strahlungsempfindlicher Gemische und Aufzeichnungsmaterialien.

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

— Leerseite —

THIS PAGE BLANK (USPTO)